- 11 Veröffentlichungsnummer:
- **0 183 993** A2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- 21) Anmeldenummer: 85113863.6
- 2 Anmeldetag: 31.10.85

(a) Int. Cl.4: A01N 43/90 , A01N 47/28 , A01N 47/12 , A01N 57/10 , C07D 471/14 , C07D 471/20 , C07F 9/65 , //(C07D471/14,235:00,221:00,2-09:00),(C07D471/20,235:00,221-:00,209:00)

- © Priorität 16.11.84 CH 5490/84 27.08.85 CH 3675/85
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.06.86 Patentblatt 86/24
- Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Anmelder: F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. Aktiengesellschaft

CH-4002 Basel(CH)

- Erfinder: Obrecht, Jean-Pierre, Dr. Lillenweg 2
 CH-8952 Schlieren(CH)
- Vertreter: Urech, Peter, Dr. et al Grenzacherstrasse 124 Postfach 3255 CH-4002 Basel(CH)
- 2H-Imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridine und deren Verwendung als Unkrautbekämpfungsmittel.
- Die Erfindung betrifft neue Unkrautbekämpfungsmittel, die durch einen Gehalt an herbizid wirksamen Verbindungen der

Formel

I

worin der Ring A, R¹, R², R³, Y und Z die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen besitzen, gekennzeichnet sind, und die Verwendung dieser Verbindungen und Mittel zur Unkrautbekämpfung. Die Erfindung betrifft ebenfalls neue Verbindungen der Formel I sowie deren Herstellung.

Die vorliegende Erfindung betrifft Unkrautbekämpfungsmittel, die durch einen Gehalt an herbizid wirksamen heterocyclischen Verbindungen gekennzeichnet sind. Diese Verbindungen sind 2H-Imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridine der allgemeinen Formel

1

5

worin der

Pyridinring A gegebenenfalls substituiert sein kann, und

R¹ gegebenenfalls mit Fluor und/oder Chlor mono- oder mehrfach substituiertes C₁₋₄-Alkyl,

R² C₁₋₁₀-Alkyl oder C₃₋₆-Cycloalkyl, oder

 R^1 und R^2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie geknüpft sind, einen gegebenenfalls mit einem oder zwei C_{1-4} -Alkylresten substituierten C_{3-6} -Cycloalkanring,

R³ Wasserstoff; unsubstituiertes verzweigtes Alkyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen; geradkettiges oder verzweigtes C_{1-12} -Alkyl, substituiert mit einem oder mehreren Halogenatomen, einer oder mehreren Hydroxylgruppen, einer Cyanogruppe, einer C_{3-6} -Cycloalkylgruppe, einer C 1-4-Alkoxygruppe, einer Pyridylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten Phenoxygruppe, einer α - oder β -Naphthyloxygruppe oder einer der Gruppen (c) - (j)

-CO-Re (c)

worin

R⁶ Wasserstoff, Hydroxy, C₁₋₄-Alkyl, C ₁₋₄-Alkoxy oder Phenyl bedeutet,

-SO_n,R7 (d)

worin

R7 Hydroxy, Methyl, Phenyl oder p-Tolyl und

n' 0, 1 oder 2 bedeuten,

wobei, falls R7 Hydroxy bedeutet, n' 2 bedeutet,

-OSO,R7 (e)

worin R7 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

einer gegebenenfalls veresterten Phosphit-, Phosphat- oder (f)

25 Phosphonatgruppe

insbesondere einer der Formel

 $_{30}$ -(O)_n-P(O)_n-(R⁸)₂ (f')

worin die beiden

R⁸ unabhāngig voneinander Hydroxy, C₁₋₄ -Alkoxy oder Phenoxy

und die beiden

35

n" unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, wobei deren Summe 1 oder 2 beträgt,

-NHCONHR9 (g)

worin R9 Wasserstoff, C1-4-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

45 -NHCOOR10 (h)

worin R10 C1-4 -Alkyl bedeutet,

50 -OCONHR9 (i)

worin R9 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

-OCO(CH_z)_n·COR¹¹ (j)

55 worin

R¹¹ Hydroxy, C₁₋₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy bedeutet und

n' die oben angegebene Bedeutung besitzt,

C 3-10-Alkinyl; C3-6-Cycloalkyl; oder eine Gruppe (a) oder (b)

$$-N=C < R^{4}$$

$$R^{5}$$
(a)

$$-(CH_2)_n-O-N=C \xrightarrow{\mathbb{R}^4}$$

R4 und R5 unabhängig voneinander C 1-4-Alkyl,

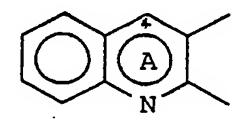
n 1 oder 2 und

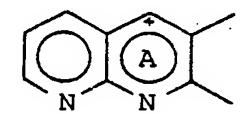
Y und Z unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,

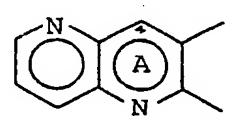
mit Ausnahme von 1,9b-Dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-thioxo - 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-5(3H)-on, d.h. der Verbindung der Formel

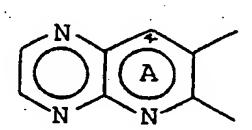
Der in der Formel I vorhandene Pyridinring A kann gegebenenfalls bis zu 3 Substituenten tragen. Es kommen als Substituenten insbesondere Halogen, C₁₋₆-Alkyl, Tri-fluormethyl, C₁₋₄-Hydroxyalkyl, C₁₋₆-Alkoxy, C₁₋₆-Alkylthio, Nitro, Cyano, Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl, p-Tolylsulfonyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenyl-

thio und Benzyloxy in Frage. Die Substituenten können gleich oder verschiedenen sein. Femer kann der Pyridinring A auch einen ankondensierten Benzol-, Pyridin- oder Pyrazinring als Substituent aufweisen, und zwar gemäss einer der nachfolgenden Teilstrukturen:









wobei der Ring A auch noch einen Substituenten in der 4-Stellung tragen kann, und zwar insbesondere einen der im Zusammenhang mit dem Pyridinring A oben genannten.

In den obigen Ausführungen betreffend die Substituenten des Pyridinrings A umfasst der Ausdruck "Halogen" Fluor, Chlor, Brom und Jod. Der Alkylrest kann geradkettig oder verzweigt sein, wobei dies auch für den Alkylteil der Hydroxyalkyl-, Alkoxy- bzw. Alkylthiogruppe gilt. Als Substituenten der substituierten Phenyl-, Phenoxy-, Phenylthiobzw. Benzyloxygruppe kommen insbesondere 1 bis 3 Substituenten in Betracht, die vorzugsweise aus 1 bis 3 Halogenatomen, 1 oder 2 C₁₋₄-Alkylresten, einer Trifluormethylgruppe, 1 oder 2 C₁₋₄-Alkoxygruppen, 1 oder 2 Nitrogrup-

pen und einer Cyanogruppe ausgewählt sind, wobei auch in diesem Fall "Halogen" Fluor, Chlor, Brom und Jod und die "Alkyireste" und "Alkoxygruppen" geradkettige und verzweigte Gruppen umfassen.

Die durch R¹ dargestellte Alkyl- oder Halogenalkylgruppe bzw. durch R², R⁴ bzw. R⁵ dargestellte Alkylgruppe
kann geradkettig oder verzweigt sein, was auch für die
Alkylsubstituenten des mit einem oder zwei C ¹
-₄-Alkylresten substituierten C₃-ℯ-Cycloalkanrings, den R¹
und R² zusammen mit dem diese tragenden Kohlenstoffatom bilden können, gitt.

65

20

30

35

40

50

55

60

65

In den obigen und folgenden Ausführungen betreffend die Substituenten des Alkylrestes R³ ist unter "Halogen" jeweils Fluor, Chlor, Brom oder Jod zu verstehen. Eine allfällig vorhandene Alkyl- oder Alkoxygruppe kann geradkettig oder verzweigt sein.

Bedeutet R3 Halogenalkyl oder Hydroxyalkyl, weist diese Gruppe vorzugsweise 1-5 Halogenatome bzw. 1-11, insbesondere 1-6 Hydroxygruppen, auf. Die Halogenatome sind vorzugsweise Fluor- und/oder Chloratome. Beispiele solcher Gruppen sind 2,2,2-Trifluoräthyl, 2-Chlorathyl und 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl bzw. 2-Hydroxyāthyl 2,3-Dihydroxypropyl. Bedeutet R3 Cycloalkylalkyl, so enthält dies vorzugsweise insgesamt 4-12 Kohlenstoffatome. Als Substituenten der substituierten Phenoxygruppe kommen insbesondere 1 bis 3 Substituenten in Betracht, die vorzugsweise aus 1-3 Halogenatomen, 1 oder 2 C1-4-Alkylgruppen, einer Trifluormethylgruppe, 1 oder 2 C₁₋₄-Alkoxygruppen, 1 oder 2 Nitrogruppen und einer Cyanogruppe ausgewählt sind, wobei eine allfällig vorhandene Alkyl- oder Alkoxygruppe vorzugsweise Methyl bzw. Methoxy ist. Die Pyridylgruppe kann 2-, 3- oder 4-Pyridyl sein, jedoch ist sie vorzugsweise 3-Pyridyl.

Die oben definierte Carboxylgruppe (Gruppe (c), worin R⁶ Hydroxy bedeutet); Sulfonsäuregruppe (Gruppe (d), worin R⁷ Hydroxy bedeutet); Sulfatgruppe (Gruppe (e), worin R⁷ Hydroxy bedeutet); gegebenenfalls veresterte Phosphit-, Phosphat- oder Phosphonatgruppe (f), worin mindestens eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, insbesondere eine Gruppe (f'), wonn mindestens eines der Symbole R⁸ für Hydroxy steht; oder Carboxy(alkyl) carbonyloxygruppe (Gruppe (j), wonn R¹¹ Hydroxy bedeutet) soll immer auch deren Metall- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze umfassen, insbesondere die Alkalimetall-, wie Natrium- oder Kalium-, Erdalkalimetall-, wie Calcium- oder Magnesium-, Mangan-, Kupfer-, Eisen-, Zink-, Kobalt-, Blei-, Silber-, Nickel-, Ammonium- oder mono- oder mehrfach alkylierten Ammoniumsalze.

In der Gruppe (c) ist R6 vorzugsweise Methyl oder Aethoxy und in der Gruppe (d) R7 vorzugsweise Methyl und unabhängig davon n' vorzugsweise 0 oder 2. Falls die Gruppe (c), (d), (e), (f), (f') oder (j) in Form eines monooder mehrfach alkylierten Ammoniumsalzes vorliegt, so sind die Alkylsubstituenten insbesondere C1-4-Alkylreste. Das substituierte **Ammoniumion** ist vorzugsweise Triäthylammonium. In der Gruppe (f¹) sind die beiden R⁸ unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, wobei ganz speziell bevorzugt die beiden R8 die gleiche Bedeutung haben. Besonders bevorzugte Gruppen (f') sind die Phosphatgruppe und deren Dimethyl- und Diäthylester. Schliesslich bedeutet R9, R10, R9 oder R11 in der Gruppe (g), (h), (i) bzw. (j) vorzugsweise Methyl; Methyl; Wasserstoff, Methyl oder Phenyl; resp. Hydroxy oder ein Salz davon, insbesondere das Triäthylammoniumsalz.

Die durch R³ dargestellte Alkinylgruppe kann geradkettig oder verzweigt sein und eine oder mehrere Dreifachbindungen aufweisen.

Ist der Pyridinning A substituiert, so sind die Substituenten vorzugsweise 1-3 Halogenatome, insbesondere Fluor, Chlor und/oder Brom, speziell bevorzugt ein Chloratom; 1 oder 2 Alkylreste, insbesondere ein Alkylrest, speziell bevorzugt Methyl oder Aethyl; eine Trifluormethylgruppe; eine Hydroxyalkylgruppe, insbesondere Hydroxymethyl; 1 oder 2 Alkoxygruppen, insbesondere eine Alkoxygruppe, speziell bevorzugt Aethoxy; eine Alkylthiogruppe, insbesondere Methylthio; 1 oder 2 Nitrogruppen, insbesondere eine Nitrogruppe; eine Cyanogruppe; und/oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl-, Phenoxy-, Phenylthio- oder Benzyloxygruppe. Vorzugsweise sind nicht mehr als zwei Substitue-

nten vorhanden, speziell bevorzugt ein einziger Substituent, insbesondere Halogen, C₁₋₈-Alkyl oder C₁₋₈ -Alkoxy ist. Weist der Pyridinring A einen ankondensierten Benzol-, Pyridin- oder Pyrazinring auf, so ist dieser vorzugsweise ein Benzolring. Der Pyridinring A ist jedoch vorzugsweise unsubstituiert.

Unabhångig voneinander bedeuten R¹ vorzugsweise unsubstituiertes C¹-₄-Alkyl, insbesondere Methyl; R² vorzugsweise C¹-¹0-Alkyl, insbesondere Isopropyl; und R³ vorzugsweise Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, wie oben näher definiert, C₃-¹0-Alkinyl oder C₃-6-Cycloalkyl. Von den substituierten Alkylgruppen R³ sind Hydroxyalkyl, Cyanoalkyl, Cycloalkylalkyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyalkyl und mit einer Gruppe (d) oder (h) substituiertes Alkyl bevorzugt, Hydroxyalkyl, Cycloalkylalkyl, Alkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenoxyalkyl besonders bevorzugt. Im Vordergrund des Interesses sind aber unsubstituiertes verzweigtes Alkyl, insbesondere Isopropyl und Isobutyl, sowie Alkoxyalkyl, insbesondere 2-Methoxy- und 2-Aethoxyäthyl.

Das Vorhandensein mindestens eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in den Verbindungen der Formel I hat zur Folge, dass die Verbindungen in optisch isomeren Formen auftreten können. Durch das Vorliegen einer allfälligen aliphatischen C=C-Doppelbindung kann auch geometrische Isomerie auftreten. Die Formel I soll all diese möglichen isomeren Formen umfassen.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind:

1,9b-Dihydro-9b-isopropoxy-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidaz-o[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-9b-isobutoxy-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo-[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-9b-(2-methoxyäthoxy)-3-methyl-2-H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion und

9b-(2-Aethoxyāthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion.

Weitere Vertreter von Verbindungen der Formel I sind:

1,9b-Dihydro-9b-isopropoxy-3-isopropyl-3-methyl-2-thioxo-2-H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-5(3H)-on,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-[2-(3-methylureido)-ā-thoxy]-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-di-on,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-9b-[2-(isopropylidenamino)oxyāth-oxy]-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5-(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-9b-[(isopropylidenamino)oxy]-3-m-ethyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-{2-[(methylcarbamoy-l)oxy]-āthoxy}-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5-(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-[2-(sulfooxy)-äthoxy]--2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion-Natriumsalz,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-[2-(phosphonooxy)-ät-hoxy]-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dio-

n,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-(3,3,3-trifluorpropoxy)--2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-9b-(2,3-dihydroxypropoxy)-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

9b-{2-[[2-[(Benzyloxy)carbonyl]äthyi]carbonyloxy]-äthoxy}--1,9b·dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo-[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

9b-{2-[[(2-Carboxyathyl)carbonyl]oxy]-athoxy}-1,9b-dihydro--3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

9b-{2-[[(2-Carboxyāthyl)carbonyl]oxy]-āthoxy}-1,9b-dihydro--3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion-Natriumsalz,

1,11b-Dihydro-11b-isopropoxy-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]chinolin-2,5(3H)-dion.

Die Verbindungen der Formel I sind, mit Ausnahme von 1,9b-Dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-thioxo 10 -2H-imidazo[1'2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-5(3H)-on (siehe oben) sowie

1,11b-Dihydro-11b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]chinolin-2,5(3H)-dion, d.h. der Verbindung der Formel

35

40

15

neue Verbindungen. Diese neuen Verbindungen der Formel I sowie das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen bilden ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die bekannten Verbindungen und auch deren Herstellung wird auf Seiten 57-59 der Europäischen Patentpublikation Nr. 133.309 bzw. auf Seite 165 der Europäischen Patentpublikation Nr. 41.623 beschrieben. Ueber die Verwendungsmöglichkeit der zweitgenannten Verbindung wird in EP 41.623 nichts ausgesagt.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen **Formel**

worin der Ring A, R1, R2 und Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

R3ZH III

worin R3 und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

umsetzt.

Die Umsetzung erfolgt zweckmässigerweise in einem Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise jedoch zwischen 0°C und 40°C. Zudem wird vorteilhaft in Gegenwart eines sauren Katalysators gearbeitet. Als Verdünnungsmittel eignen sich insbesondere organische Lösungsmittel, vorzugsweise aprotische organische Lösungsmittel, wie halogenierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Methylenchlorid und Chloroform, und aliphatische oder cyclische Aether, z.B. Diäthyläther und Tetrahydrofuran. Bevorzugte saure Katalysatoren sind organische Essigsaure, Trifluoressigsaure und p-Säuren, wie

5

60

Toluolsulfonsäure; anorganische Säuren, wie Chlorwasserstoff; Lewissäuren, wie Titantetrachlorid und Aluminiumtrichlorid; polymergebundene Säuren; polymerische Säuren; und Kieselgel.

Die Isolierung und die Reinigung der so hergestellten Verbindungen der Formel I können in an sich bekannter Weise erfolgen.

Die Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen Y Sauerstoff bedeutet, sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden, z.B. gemäss der Europäischen Patentpublikation Nr. 41.623 (siehe insbesondere Seiten 9, 10, 29-33, 35-40, 43, 44, 49, 50, 52-59, 61-64, 74-80, 101-104, 114, 137, 138 und 140-147), hergestellt werden. Die dort beschriebene Methode führt zwar hauptsächlich zum Imidazopyrrolopyridindion der Formel II, jedoch fällt gleichzeitig als Nebenprodukt das entsprechende geometrische Isomere der allgemeinen Formel

25

10

worin der Ring A, R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

in geringer Menge an, vgl. diesbezüglich Seite 30, Zeile 26 bis Seite 31, Zeile 24, Seite 33 und Seite 78 (Beispiel 3) der EP 41.623. Dieses Nebenprodukt kann auf dieser Stufe in an sich bekannter Weise entfernt werden oder zusam-

men mit der Verbindung der Formel II, in der Y Sauerstoff bedeutet, mit der Verbindung der Formel III zwecks Herstellung des Endproduktes der Formel I weiter umgesetzt werden. Im letzteren Falle entsteht neben der Verbindung der Formel I in geringer Menge die Verbindung der allgemeinen Formel

worin der Ring A, R1, R2, R3 und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Das gewünschte Endprodukt der Formel I kann, falls gewünscht, anschliessend in an sich bekannter Weise vom Nebenprodukt der Formel I' befreit werden.

Die Ausgangsmaterialien der Formel II, in denen Y Schwefel bedeuten, können ihrerseits dadurch hergestellt werden, dass man ein Nitril der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{c|c}
 & R^1 \\
 & C - CN \\
 & R^2
\end{array}$$
IV

worin der Ring A, R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit gasförmigem Schwefelwasserstoff versetzt, und das daraus resultierende Thioamid der allgemeinen Formel

5

$$\begin{array}{c|c}
 & R^1 \\
 & | \\
 & | \\
 & R^2
\end{array}$$

20

25

einer base- oder säurekatalysierten Cyclisierung unterwirft.

Die Behandlung mit gasförmigem Schwefelwasserstoff erfolgt zweckmässigerweise in einem inerten Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 0 und 20°C, bis zur Sättigung. Als Verdünnungsmittel eignen sich insbesondere organische aprotische Lösungsmittel, wie halogenierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Methylenchlorid und Chloroform, und sekundäre oder tertiäre niedere Alkanole, z.B. Isopropanol und tert.Butanol. Nach Sättigung des Reaktionsgemisches

mit Schwefelwasserstoff wird vorteilhaft während 1 bis 7 Tagen stehen gelassen, wonach die Isolierung und die Reinigung des Thioamids der Formel V in an sich bekannter Weise erfolgen können.

Die Cyclisierung des Thioamids zum Ausgangsmaterial der Formel II kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden, z.B. analog der im Beispiel 3 (Seite 78) der Europäischen Patentpublikation Nr. 41.623 beschriebenen Cyclisierung des 5,7-Dihydro-α-isopropyl-α-methyl-5,7-dioxo-6H-pyrrolo[3,4-b]pyridin-6-acetamids. Auch bei der Cyclisierung des Thioamids der Formel V wird üblicherweise ein kleiner Anteil des entsprechenden geometrischen Isomeren der allgemeinen Formel

worin der Ring A, R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

als Nebenprodukt erzeugt. Auch für dieses Nebenprodukt

gelten die obigen Ausführungen: Das entsprechende Nebenprodukt von I ist demnach die Verbindung der allgemeinen Formel

20

25

30

50

55

worin der Ring A, R¹, R², R³ und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die in dem zweistufigen Verfahren verwendeten Nitrile der Formel IV sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden (siehe z.B. die Europäische Patentpublikation Nr. 41.623).

Eine weitere Methode zur Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel II besteht darin, dass man eine Nicotinsäure der allgemeinen Formel

VI

worin der Ring A, R1, R2 und Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

einer Cyclisierung unter Wasserabspaltung unterwirft. Für den Fall, dass in der Formel VI Y Sauerstoff bedeutet, erfolgt die Cyclisierung zweckmässigerweise durch Erhitzen der Nicotinsäure VI in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Essigsäure, das gleichzeitig als Lösungsmittel dient, auf Rückflusstemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels, z.B. durch Abdampfen unter vermindertem Druck, kann das Produkt nach an sich bekannten Methoden gereinigt werden. Stellt Y der Formel VI hingegen Schwefel dar, werden zweckmässigerweise Trifluoressigsäureanhydrid als wassereliminierendes Mittel sowie ein organisches Lösungsmittels, wie ein aliphatischer chlorierter Kohlenwasserstoff, z.B. Methylenchlorid oder Chloroform, verwendet; in diesem Fall erfolgt die Reaktion bei tiefen Temperaturen, insbesondere im Temperaturbereich -80°C bis -40°C.

Die Nicotinsäuren der Formel VI sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden (siehe z.B. die Europäische Patentpublikation Nr. 133.309).

Die Ausgangsmaterialien der Formel III sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I besitzen herbizide Eigenschaften und eignen sich besonders zur Bekämpfung Unkräutern, insbesondere von Hühnerhirse (Echinochloa crus-galli), Grosser Borstenhirse (Setaria faberii), Wehrloser Trespe (Bromus inemis), Gemeiner Quecke (Agropyron repens), Blutfingerhirse (Digitaria sanguinalis), Weissem Gänsefuss (Chenopodium album), Rauhaarigem Amaranth (Amaranthus retroflexus), Ackersenf (Sinapis arvensis), Gemeinem Stechapfel (Datura stramonium), Klettenlabkraut (Galium aparine) und Spitzklette (Xanthium pensylvanicum), in diversen Nutzpflanzenkulturen. Einige Vertreter der Verbindungen I eignen sich als selektive Herbizide in Kulturpflanzen, insbesondere in Soja (Gycine max)-, Mais (Zea mays)- und Weizen (Tritia aestivum)-kulturen, andere als Totalherbizide zur Bekämpfung von Unkräutem nach Getreide- oder Maisemten oder als Herbizide zur Anwendung auf industriegeländen, Strassenrändern und Wegen.

Im allgemeinen genügt eine Konzentration von 100-1000 g Wirkstoff der Formel I/ha, vorzugsweise 200-500 g Wirkstoff der Formel I/ha, um den gewünschten herbiziden Effekt zu erzielen.

Die Verbindungen der Formel I sind sowohl Vorauflauf-Herbizide als auch Nachauflauf-Herbizide, wobei als letztere die Verbindungen insbesondere auf den Blättern wirksam sind.

Das erfindungsgemässe Unkrautbekämpfungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I, wie oben definiert, sowie Formulierungshilfsstoffe enthält. Das Mittel enthält zweckmässigerweise zumindest einen der folgenden Formulierungshilfsstoffe: feste Trägerstoffe; Lösungs- bzw. Dispersionsmittel; Tenside (Netz- und Emulgiermittel); Dispergatoren (ohne Tensidwirkung); und Stabilisatoren. Unter Verwendung solcher und anderer Hilfsstoffe können die Verbindungen der Formel I, also die herbiziden Wirkstoffe, in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Stäube, Pulver, Granulate, Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, emulgierbare Konzentrate, Pasten und dergleichen.

Die Verbindungen der Formel I sind im allgemeinen wasserunlöslich und können nach den für wasserunlösliche Verbindungen üblichen Methoden unter Verwendung der diesbezüglichen Formulierungshilfsstoffe konfektioniert werden. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden, z.B. durch Vermischen des jeweiligen Wirkstoffes mit festen Trägerstoffen, durch Auflösen oder Suspendieren in geeigneten Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln, eventuell unter Verwendung von Tensiden als Netz- oder Emulgiermitteln und/oder von Dispergatoren, durch Verdünnen bereits vorbereiteter emulgierbarer Konzentrate mit Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln usw.

Als feste Trägerstoffe kommen im wesentlichen in Frage: natürliche Mineralstoffe, wie Kreide, Dolomit, Kalkstein, Tonerden und Kieselsäure und deren Salze (beispielsweise Kieselgur, Kaolin, Bentonit, Talkum, Attapulgit und Montmorrillonit); synthetische Mineralstoffe, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; organische Stoffe, wie Cellulose, Stärke, Harnstoff und Kunstharze; und Düngemittel, wie Phosphate und Nitrate, wobei solche Trägerstoffe z.B. als Pulver oder als Granulate vorliegen können.

Als Lösungs- bzw. Dispersionsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylole und Alkylnaphthaline; chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene und Methylenchlorid; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan und Paraffine, z.B. Erdölfraktionen; Alkohole, wie Butanol und Glykol, sowie deren Aether und Ester; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; und stark polare Lösungs- bzw. Dispersionsmittel, wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon

15

und Dimethylsulfoxid, wobei solche Lösungsmittel vorzugsweise Flammpunkte von mindestens 30°C und Siedepunkte
von mindestens 50°C aufweisen, und Wasser. Unter den
Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln kommen auch in Frage
sogenannte verflüssigte gasförmige Streckmittel oder
Trägerstoffe, die solche Produkte sind, welche bei Raumtemperatur und unter Normaldruck gasförmig sind. Beispiele
solcher Produkte sind insbesondere Aerosol-Treibgase, wie
Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Dichlordifluormethan. Liegt
das erfindungsgemässe Unkrautbekämpfungsmittel in Form
einer Druckgaspackung vor, so wird zweckmässigerweise
zusätzlich zum Treibgas ein Lösungsmittel verwendet.

15

Die Tenside (Netz- und Emulgiermittel) können nichtionische Verbindungen sein, wie Kondensationsprodukte von Fettsäuren, Fettalkoholen oder fettsubstituierten Phenolen mit Aethylenoxid; Fettsäureester und -äther von Zuckern oder mehrwertigen Alkoholen; die Produkte, die aus Zuckern oder mehrwertigen Alkoholen durch Kondensation mit Aethylenoxid erhalten werden; Blockpolymere von Aethylenoxid und Propylenoxid; oder Alkyldimethylaminoxide.

Die Tenside können auch anionische Verbindungen sein, wie Seifen; Fettsulfatester, z.B. Dodecylnatriumsulfat, Octadecylnatriumsulfat und Cetylnatriumsulfat; Alkylsulfonate, Arylsulfonate und fettaromatische Sulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate, z.B. Calcium-dodecylbenzolsulfonat, und Butylnaphthalinsulfonate; und komplexere Fettsulfonate, z.B. die Amidkondensationsprodukte von Oelsäure und N-Methyltaurin und das Natriumsulfonat von Dioctylsuccinat.

Die Tenside können schliesslich kationische Verbindungen sein, wie Alkyldimethylbenzylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride, Alkyltrimethylammoniumchloride und äthoxylierte quaternäre Ammoniumchloride.

Als Dispergatoren (ohne Tensidwirkung) kommen im wesentlichen in Frage: Lignin, Natrium- und Ammonium-salze von Ligninsulfonsäuren, Natriumsalze von Maleinsäureanhydrid-Diisobutylen-Copolymeren, Natrium- und Ammoniumsalze von sulfonierten Polykondensationsprodukten aus Naphthalin und Formaldehyd, und Sulfitablaugen.

Als Dispergatoren, die sich insbesondere als Verdickungs- bzw. Antiabsetzmittel eignen, können z.B. Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Polyvinylalkohol, Alginate, Caseinate und Blutalbumin eingesetzt werden.

Beispiele von geeigneten Stabilisatoren sind säurebindende Mittel, z.B. Epichlorhydrin, Phenylglycidäther und Soyaepoxide; Antioxidantien, z.B. Gallussäureester und Butylhydroxytoluol; UV-Absorber, z.B. substituierte Benzophenone, Diphenylacrylonitrilsäureester und Zimtsäureester; und Deaktivatoren, z.B. Salze der Aethylendiaminotetraessigsäure und Polyglykole.

Die erfindungsgemässen Unkrautbekämpfungsmittel können zusätzlich zu den Verbindungen der Formel I Synergisten und andere Wirkstoffe, z.B. Insektizide, Akarizide, Fungizide, Pflanzenwachstumsregulatoren und Düngemittel, enthalten. Solche Kombinationsmittel eignen sich zur Verstärkung der Aktivität bzw. zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums.

Die erfindungsgemässen Unkrautbekämpfungsmittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 75 Gewichtsprozent einer bzw. mehrerer Verbindungen der Formel I als Wirkstoff(e). Sie können z.B. in einer Form vorliegen, die sich für die Lagerung und den Transport eignet. In solchen Formulierungen, z.B. emulgierbaren Konzentraten, ist die Wirkstoffkonzentration normalerweise im höheren Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 50 Gewichtsprozent, insbesondere zwischen 10 und 20 Gewichtsprozent. Diese For-

mulierungen können dann, z.B. mit gleichen oder verschiedenen inerten Stoffen, bis zu Wirkstoffkonzentrationen verdünnt werden, die sich für den praktischen Gebrauch eignen, also vorzugsweise ca. 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere ca. 0,5 bis 5 Gewichtsprozent. Die Wirkstoffkonzentrationen können jedoch auch kleiner oder grösser sein.

Wie oben erwähnt, kann die Herstellung der erfindungsgemässen Unkrautbekämpfungsmittel in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

Zur Herstellung pulverförmiger Präparate kann der Wirkstoff, d.h. mindestens eine Verbindung der Formel I, mit festem Trägerstoff vermischt werden, z.B. durch Zusammenmahlen; oder man kann den festen Trägerstoff mit einer Lösung oder Suspension des Wirkstoffes imprägnieren und dann das Lösungs- bzw. Dispersionsmittel durch Abdunsten, Erhitzen oder Absaugen unter vermindertem Druck entfernen. Durch Zusatz von Tensiden bzw. Dispergatoren kann man solche pulverförmige Mittel mit Wasser leicht benetzbar machen, so dass sie in wässnge Suspensionen, die sich z.B. als Spritzmittel eignen, übergeführt werden können.

Die Verbindung der Formel I kann auch mit einem Tensid und einem festen Trägerstoff zur Bildung eines netzbaren Pulvers vermischt werden, welches in Wasser dispergierbar ist, oder sie kann mit einem festen vorgranufierten Trägerstoff zur Bildung eines granulatförmigen Produktes vermischt werden.

Wenn gewünscht, kann die Verbindung der Formel I in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie beispielsweise einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff, gelöst werden, das zweckmässigerweise gelöste Emulgiermittel enthält, so dass die Lösung bei Zugabe zu Wasser selbstemulgierend wirkt. Andernfalls kann der Wirkstoff mit einem Emulgiermittel vermischt und das Gemisch dann mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Zudem kann der Wirkstoff in einem Lösungsmittel gelöst und danach mit einem Emulgiermittel gemischt werden. Ein solches Gemisch kann ebenfalls mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Auf diese Weise erhält man emulgierbare Konzentrate bzw. gebrauchsfertige Emulsionen.

Die Verwendung der erfindungsgemässen Unkrautbekämpfungsmittel, die einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet, kann nach üblichen Applikationsmethoden, wie Spritzen, Sprühen, Stäuben, Giessen oder Streuen, erfolgen. Das erfindungsgemässe Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutem ist dadurch gekennzeichnet, dass man das gegen Unkräuter zu schützende Gut und/oder die Unkräuter mit einer erfindungsgemässen Verbindung der Formel I bzw. einem erfindungsgemässen Unkrautbekämpfungsmittel behandelt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

I. Herstellung der Wirkstoffe der Formel I:

Beispiel 1

Zu einer Lösung von 200 g 3-Isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b] pyridin -2,5(3H)-dion in 900 ml Isopropylacetat und 100 ml absolutem Isopropanol werden 100 g Kieselgel gegeben, dann wird die resultierende Suspension während ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend filtriert man das Gemisch, dampft das Filtrat zur Trockene ein und

45

50

55

kristallisiert den Rückstand aus Aethylacetat/n-Hexan. Man erhält das 1,9b-Dihydro-9b-isopropoxy-3-isopropyl-3-methyl -2H-imidazo[1',2':1,2] pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion als farblose Kristalle, Smp. 158-160°C.

Beispiel 2

Man versetzt eine Lösung von 2 g
3-Isopropyl-3-methyl-2H
imidazo[1',2':1,2]pymolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion in 90 ml
Methylenchlorid und 10 ml 2-Aethoxyāthanol mit 0,5 ml
Trifluoressigsäure und rührt das Reaktionsgemisch 60 Minuten bei Raumtemperatur. Anschliessend wird das Gemisch unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Aethylacetat/n-Hexan kristallisiert. Man

erhält dabei farblose Kristalle, Smp. 115-117C, von 9b-(2-Aethoxyāthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl -3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin -2,5(3H)-dion.

Beispiele 3-36

Analog dem in Beispiel 1 oder 2 beschriebenen Verfahren werden die entsprechenden Ausgangsmaterialien der Formeln II und III umgesetzt, um die in der nachfolgenden Tabellen 1 und 2 aufgeführten Verbindungen der Formeln la bzw. Ib herzustellen.

Tabelle 1

$$CH_3$$
 $CH(CH_3)_2$
 R_3
 H
 O

Beispiel	R ³	Z	Smp. (°C)
3	-CH(CH ₃) ₂	S	132-134
4	-CH ₂ CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)	. 0	131-133
5	-CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)	S	126-128
6	-CH ₂ -C≡CH	0	135-137
7	Cyclohexyl	0	147-148
8 .	-CH ₂ CH ₂ OH	. 0	130-132
.9	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₃	0	130-132
10	Cyclopropylmethyl	0	147-149
11	-CH ₂ CH ₂ CN	0	117-119
12	-CH2CH2SO2CH3	0	132-133
13	-CH2CH2SCH3	0	112-114
14	Cyclopentyl	0	152-154
15	-CH ₂ C(CH ₃) ₃	0	177-179
16	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	0	137-139
17	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	. 0	

	Ib		
Tabelle 2	R" R"	R"" N R2	R3 H
		•	

	Smp. (°C)	109-117	142-144	141-142	165		·							
	¥	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	လ	0
	R ³	Cyclopentyl	Cyclopentyl	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	Cyclopentyl	Cyclopentyl	-cH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	Cyclopentyl	-cH2cH2ocH3	-cH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	-cH2CH2OC2H5	$-cH_2cH_2oc_2H_5$	$-cH_2CH_2OC_2H_5$	-сн ₂ сн ₂ ос ₂ н ₅
	R ²	Cyclopropyl	CH ₃	-сн(сн ₃) ₂		-сн(сн ₃) ₂			-cH(CH ₃) ₂	-cH(CH ₃) ₂	$-(CH_2)_4^-$	$-(cH_2)_2^-$	-сн(сн ₃) ₂	-сн(сн ₃) ₂
	R	CH ₃	CH3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃))-	0)-	CH ₃	СНЗ
·	R" 1	H	Œ	Œ	· (0)	II	CJ		Ξ	Ξ	н	=	Ξ	I
	R."	Н	H	=	·	C2H50	. ## !	C ₂ H ₅		Ξ.	Ξ.	I	x	CF3
	۳.	Н	Ŧ	CH3) 王	Ħ	Ŧ	H	CH ₃	CH ₃	I	H	Ħ	I
	Beispiel	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30

Tabelle 2 (Fortsetzung)

				-	2	2		
Beispiel	R'	ੜ =		R	R.	R 3	X	Smp. (°C)
3.1	Н	C, H _C O	NO2	СН	-CH(CH ₂),	-CH,CH,OC,Hg	0	125
32	Ή	CH ₃ OCH ₂	H	CH_3	-CH(CH ₃) ₂	-CH2CH2OC2H5	0	
33	I	c_2H_50	CH ₃ S	CH ₃	-сн(сн ₃) ₂	-сн,сн,ос,н,	0	
34	I	$c_2^{H_5}$ 0	c ₆ H ₅ S	CH ₃	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-ch2ch2oc2h5	0	
35	Œ	C2H50	2-Chlor-4-	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-cH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	0	
					•			
36	표	Ξ	, II	0)0-	-с(сн ₃) ₂ сн ₂ -	-сн ₂ сн ₂ ос ₂ н ₅	0	
				-				

Beispiel 37

Eine Lösung von 2 g
3-Isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion in 90 ml Aceton und 10 ml Wasser wird
während ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend dampft man die Lösung zur Trockene ein und
kristallisiert den Rückstand aus Aethylacetat/n-Hexan. Man
erhält das 1,9b-Dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2H
-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion als farblose Kristalle, Smp. 151-153°C.

Beispiele 38-40

Analog dem in Beispiel 37 beschriebenen Verfahren werden die entsprechenden Ausgangsmaterialien der Formel II mit Wasser in Aceton behandelt, um die in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen der Formel Ic herzustellen.

10 Tabelle 3

R"	R ¹	R ²	Smp. (°C)
C ₂ H ₅	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	146-148
C ₂ H ₅ O	CH ₃		187
H	-(CH ₂) ₄ -		146-151
	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ CH ₃ CH ₃	C ₂ H ₅ CH ₃ -CH(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₅ O CH ₃ -CH(CH ₃) ₂

II. Formulierungsbeispiele:

Beispiel 41

Zur Herstellung eines emulgierbaren Konzentrates werden die nachstehend aufgeführten Bestandteile miteinander vermischt, und zwar durch Lösung des Wirkstoffes (eventuell bei erhöhter Temperatur) im Tensid/Lösungsmittel-Gemisch:

Verbindung der Formel I (Wirkstoff)	•	125	g
Isopropanol		125	ml
Nonylphenol-(8)-äthoxylat	•	50	g
Dodecylbenzolsulfonsäure-Calciumsalz		25	đ
Essigsäure		25	ml
1,1,1-Trichloräthan	auf		ml

Das so erhaltene klare Konzentrat emulgiert spontan in Wasser. Die sich ergebende Emulsion eignet sich als gebrauchsfertige Spritzbrühe.

Beispiel 42

Zur Herstellung eines suspendierbaren ölhaltigen Konzentrates werden die nachstehend aufgeführten Bestandteile miteinander vermischt und mittels einer Kolloid- oder Kugelmühle möglichst fein vermahlen.

	Gewichtsprozent
Verbindung der Formel I (Wirkstoff)	25
Nichtiogenes/anionaktives Emulgatorgemisch	16
Hydratisierte Kieselsäure	. 1

Das so erhaltene Konzentrat bildet durch Rühren in Wasser eine homogene Ernulsion oder Suspension, die sich als gebrauchsfertige Spritzbrühe eignet.

Mineralöl-Raffinat

Ansprüche

20

1. Unkrautbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel

· 58

· 50

55

worin der

Pyridinring A gegebenenfalls substituiert sein kann, und

 R^1 gegebenenfalls mit Fluor und/oder Chlor mono- oder mehrfach substituiertes C_{1-4} -Alkyl,

 R^2 C_{1-10} -Alkyl oder C_{3-6} -Cycloalkyl, oder

R¹ und R² zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie geknüpft sind, einen gegebenenfalls mit einem oder zwei C¹-4-Alkylresten substituierten C³-6-Cycloalkanring,

R³ Wasserstoff; unsubstituiertes verzweigtes Alkyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen; C_{1-12} -Alkyl, substituiert mit einem oder mehreren Halogenatomen, einer oder mehreren Hydroxylgruppen, einer Cyanogruppe, einer C $_{3-6}$ -Cycloalkylgruppe, einer C_{1-4} -Alkoxygruppe, einer Pyridylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten Phenoxygruppe, einer α - oder β -Naphthyloxygruppe oder einer der Gruppen (c)-(j)

-CO-R6 (c)

worin

R⁶ Wasserstoff, Hydroxy, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder Phenyl bedeutet,

-SO_n,R7 (d)

worin

R7 Hydroxy, Methyl, Phenyl oder p-Tolyl und

n' 0, 1 oder 2 bedeuten,

wobei, falls R7 Hydroxy bedeutet, n' 2 bedeutet,

-OSO,R7 (e)

worin R7 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

einer gegebenenfalls veresterten Phosphit-, Phosphat- oder (f)

Phosphonatgruppe

-NHCONHR9 (g)

worin R9 Wasserstoff, C1-4-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

60 -NHCOOR10 (h)

worin R10 C1-4-Alkyl bedeutet,

-OCONHR⁹ (i)

worin R9 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

-OCO(CH₂)_n-COR¹¹ (j)

worin

R¹¹ Hydroxy, C₁₋₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy bedeutet und

n' die oben angegebene Bedeutung besitzt,

(a)

 C_{3-10} -Alkinyl; C_{3-6} -Cycloalkyl; oder eine Gruppe (a) oder (b)

-N=C

5

$$-(CH_2)_n-O-N=C \xrightarrow{\mathbb{R}^4}$$
(b)

25

40

45

50

R4 und R5 unabhängig voneinander C1-4-Alkyl,

n 1 oder 2 und

Y und Z unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

mit Ausnahme von
1,9b-Dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-thioxo
2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-5(3H)-on

sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

- 2. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, worin R1 der Formel I unsubstituiertes C₁₋₄-Alkyl bedeutet.
- 3. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 2, worin R1 Methyl bedeutet.
- 4. Unkrautbekämpfungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R² der Formel I C₁₋₁₀-Alkyl bedeutet.
- 5. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 4, worin R2 Isopropyi bedeutet.
- 6. Unkrautbekämpfungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin R^3 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, wie dies in Anspruch 1 näher definiert ist; C_{3-10} -Alkinyl; oder C_{3-8} -Cycloalkyl bedeutet.
- 7. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 6, worin R3 als substituiertes Alkyl mit einer oder mehreren Hydroxyl-

gruppen, einer C₃₋₆-Cycloalkylgruppe, einer C ₁₋₄-Alkoxygruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Phenoxygruppe substituiertes C₁₋₁₂-Alkyl bedeutet.

- 8. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 6, worin R³ Isopropyl, isobutyl, 2-Methoxyäthyl oder 2-Aethoxyäthyl bedeutet.
- 9. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel I 1,9b-Dihydro-9b-isopropoxy-3-isopropyl-3-methyl 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion enthält.
- 10. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel I 1,9b-Dihydro-9b-isobutoxy-3-isopropyl-3-methyl 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion enthält.
 - 11. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel 1,9b-Dihydro-3-isopropyl-9b-(2-methoxyāthoxy)-3-methyl -2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion enthält.
 - 12. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel I 9b-(2-Aethoxyāthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion enthält
 - 13. Verbindungen der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{c|c}
 & O \\
 & R^1 \\
 & R^2 \\
 & R^3 & H \\
\end{array}$$

worin der

Pyridinring A gegebenenfalls substituiert sein kann, und

R1 gegebenenfalls mit Fluor und/oder Chlor mono- oder mehrfach substituiertes C1-4-Alkyl,

R² C₁₋₁₀-Alkyl oder C₃₋₆-Cycloalkyl, oder

R1 und R2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie geknüpft sind, einen gegebenenfalls mit einem oder zwei C₁₋₄-Alkylresten substituierten C₃₋₆-Cycloalkanring,

R3 Wasserstoff; unsubstituiertes verzweigtes Alkyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen; C₁₋₁₂-Alkyl, substituiert mit einem oder mehreren Halogenatomen, einer oder mehreren Hydroxylgruppen, einer Cyanogruppe, einer 3-8-Cycloalkylgruppe, einer C1-4-Alkoxygruppe, einer Pyridylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten Phenoxygruppe, einer α - oder β -Naphthyloxygruppe oder einer der Gruppen (c)-(j)

-CO-R6 (c)

worin

R6 Wasserstoff, Hydroxy, C1-4-Alkyl, C 1-4-Alkoxy oder Phenyl bedeutet,

-SO_n,R⁷ (d)

worin

R7 Hydroxy, Methyl, Phenyl oder p-Tolyl und

n' 0, 1 oder 2 bedeuten,

wobei, falls R7 Hydroxy bedeutet, n' 2 bedeutet,

-OSO₁R⁷ (e)

worin R7 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

einer gegebenenfalls veresterten Phosphit-, Phosphat- oder **(f)**

10 Phosphonatgruppe

-NHCONHR⁹ (g)

worin R9 Wasserstoff, C1-4-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

*1*5 -NHCOOR¹⁰ (h)

worin R10 C1-4-Alkyl bedeutet,

-OCONHR⁹ (i) 20

worin R9 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

 $-OCO(CH_z)_n \cdot COR^{11}$ (j)

worin

25

30

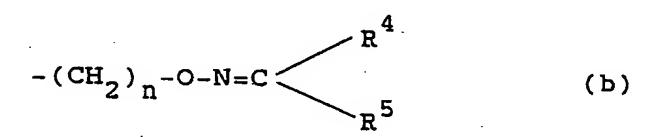
R¹¹ Hydroxy, C₁₋₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy bedeutet und

n' die oben angegebene Bedeutung besitzt,

C₃₋₁₀-Alkinyl; C₃₋₆-Cycloalkyl; oder eine Gruppe (a) oder (p)

35

(a)



55

60

65

R4 und R5 unabhängig voneinander C1-4-Alkyl,

n 1 oder 2 und

Y und Z unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,

Ausnahme von mit 1,9b-Dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-thioxo 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-5(3H)-on sowie 1,11b-Dihydro-11b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]chinolin-2,5(3H)-dion.

14. Verbindungen nach Anspruch 13, worin R1 unsubstituiertes C₁₋₄-Alkyl bedeutet.

15. Verbindungen nach Anspruch 14, worin R1 Methyl bedeutet.

16. Verbindungen nach einem der Ansprüche 13 bis 15. worin R2 C₁₋₁₀-Alkyl bedeutet.

17. Verbindungen nach Anspruch 16, worin R2 Isopropyl bedeutet.

18. Verbindungen nach einem der Ansprüche 13 bis 17, worin R3 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, wie dies in Anspruch 13 näher definiert ist; C3-10-Alkinyl; oder C 3-6-Cycloalkyl bedeutet.

19. Verbindungen nach Anspruch 18, worin R3 als substituiertes Alkyl mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen,

35

45

- einer C_{3-6} -Cycloalkylgruppe, einer C_{1-4} -Alkoxygruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Phenoxygruppe substituiertes C_{1-12} -Alkyl bedeutet.
- 20. Verbindungen nach Anspruch 18, worin R3 Isopropyl, Isobutyl, 2-Methoxyäthyl oder 2-Aethoxyäthyl bedeutet.
- 21.
- 1,9b-Dihydro-9b-isopropoxy-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion.
- 22.
- 1,9b-Dihydro-9b-isobutoxy-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo-[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion.
- 23.
- 1,9b-Dihydro-3-isopropyl-9b-(2-methoxyäthoxy)-3-methyl-2-H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion.
- 24.
- 9b-(2-Aethoxyäthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion.
- 25. Eine Verbindung nach Anspruch 13, ausgewählt aus:
- 1,9b-Dihydro-3-isopropyl-9b-isopropylthio-3-methyl-2H-imid-azo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 1.9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-(2-methylbutoxy)-2H--imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 9b-(sek.Butylthio)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-propargyloxy-2H-imid-azo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 9b-Cyclohexyloxy-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 1,9b-Dihydro-9b-(2-hydroxyāthoxy)-3-isopropyl-3-methyl-2-H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 1,9b-Dihydro-3-isopropyl-9b-(2-methoxycarbonylaminoāthox-y)-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3-H)-dion,
- 9b-Cyclopropylmethoxy-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 9b-(2-Cyanoathoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-i-midazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-(2-methylsulfonylātho-xy)-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-(2-methylthioäthoxy)--2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 9b-Cyclopentyloxy-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-im-idazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-neopentyl-2H-imidaz-o[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion und
- 1,9b-Dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo-[-1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion.

- 26. Eine Verbindung nach Anspruch 13, ausgewählt aus:
- 9b-Cyclopentyloxy-3-cyclopropyl-1,9b-dihydro-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyπolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 9b-Cyclopentyloxy-1,9b-dihydro-3,3-dimethyl-2H-imidazo[1'-,2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
 - 9b-Aethoxyāthoxy-1,9b-dihydro-3,6-dimethyl-3-isopropyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 11b-Cyclopentyloxy-1,11b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]chinolin-2,5(3H)-dion,
 - 7-Aethoxy-9b-cyclopentyloxy-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-m-ethyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 9b-(2-Aethoxyäthoxy)-8-chlor-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-m-ethyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyndin-2,5(3H)-dion,
- 7-Aethyl-9b-cyclopentyloxy-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
 - 1,9b-Dihydro-3,6-dimethyl-3-isopropyl-9b-(2-methoxyathoxy-)-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 1,9b-Dihydro-3,6-dimethyl-3-isopropyl-9b-(2-phenoxyäthyl)--2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
 - 9'b-(2-Aethoxyäthoxy)-1',9'b-dihydro-spirocyclopentan-1,3'(-5'H)imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2',5'(3'H)-dion,
- 9'b-(2-Aethoxyäthoxy)-1',9'b-dihydro-spirocyclopropan-1,3'(-5'H)imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2',5'(3'H)-dion,
- 9b-(2-Aethoxyäthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2-thioxo-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-5(3H)-on,
 - 9b-(2-Aethoxyāthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-7-t-ifluormethyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(-3h)-dion,
- 7-Aethoxy-9b-(2-äthoxyäthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3--methyl-8-nitro-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5-(3H)-dion,
- 9b-(2-Aethoxyäthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-7-(methoxymethyl)-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 7-Aethoxy-9b-(2-āthoxyāthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3--methyl-8-methylthio-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyrid-in-2,5(3H)-dion,
- 7-Aethoxy-9b-(2-āthoxyāthoxy)-1,9b-dīhydro-3-isopropyl-3--methyl-8-phenylthio-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyrid-in-2,5(3H)-dion,
 - 7-Aethoxy-9b-(2-äthoxyäthoxy)-8-(2-chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2'-:1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
 - 9'b-(2-Aethoxyäthoxy)-1',9'b-dihydro-spiro(2,2-dimethyl-cyclopropan)-1,3'(5'H)-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2-',5'(3'H)-dion,

7-Aethyl-1,9b-dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

7-Aethoxy-1,9b-dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion und

1',9'b-Dihydro-9'b-hydroxy-spirocyclopentan-1,3'-[2H]-imid-

azo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion.

27. Verbindungen nach Anspruch 13 als Wirkstoffe von Unkrautbekämpfungsmitteln.

28. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel

30

45

worin der

Pyridinring A gegebenenfalls substituiert sein kann, und

R1 gegebenenfalls mit Fluor und/oder Chlor mono- oder mehrfach substituiertes C 1-4-Alkyl,

R² C₁₋₁₀-Alkyl oder C₃₋₈ -Cycloalkyl, oder

R¹ und R² zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie geknüpft sind, einen gegebenenfalls mit einem oder zwei C₁₋₄ -Alkylresten substituierten C₃₋₆-Cycloalkanring,

R³ Wasserstoff; unsubstituiertes verzweigtes Alkyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen; C₁₋₁₂-Alkyl, substituiert mit einem oder mehreren Halogenatomen, einer oder mehreren Hydroxylgruppen, einer Cyanogruppe, einer C 3-6-Cycloalkylgruppe, einer

 C_{1-4} -Alkoxygruppe, einer Pyridylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten Phenoxygruppe, einer α - oder β -Naphthyloxygruppe oder einer der Gruppen (c)-(j)

-CO-R⁶ (c)

worin

R⁶ Wasserstoff, Hydroxy, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder Phenyl bedeutet,

-SO_n,R7 (d)

worin

R7 Hydroxy, Methyl, Phenyl oder p-Tolyl und

25 n' 0, 1 oder 2 bedeuten,

wobei, falls R7 Hydroxy bedeutet, n' 2 bedeutet,

-OSO,R7 (e)

worin R7 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

einer gegebenenfalls veresterten Phosphit-, Phosphat- oder (f)

35 Phosphonatgruppe

-NHCONHR9 (g)

worin R9 Wasserstoff, C 1-4-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

-NHPCOOR10 (h)

worin R10 C1-4-Alkyl bedeutet,

-OCONHR⁹ (i)

worin R9 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

 $-OCO(CH_{*})_{n}\cdot COR^{11} \quad (j)$

worin

R¹¹ Hydroxy, C₁₋₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy bedeutet und

n' die oben angegebene Bedeutung besitzt,

 C_{3-10} -Alkinyl; C_{3-8} -Cycloalkyl; oder eine Gruppe (a) oder 60 (b)

$$-N=C < R^4$$

$$R^5$$

(a)

20

R4 und R5 unabhängig voneinander C1-4-Alkyl.

n 1 oder 2 und

Y und Z unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,

mit Ausnahme von
1.9b-Dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-thioxo 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-5(3H)-on sowie
von 1,11b-Dihydro-11b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]chinolin-2,5(3H)-dion,
dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der
allgemeinen Formel

25

45

worin der Ring A. R1, R2 und Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

R3ZH III

worin R³ und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

umsetzt

29. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, dass man das gegen Unkräuter zu schützende Gut und/oder die Unkräuter mit einer wirksamen Menge eines Mittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, 9 und 12 bzw. einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 13 bis 18, 21, 24 und 25 behandelt.

30. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, dass man das gegen Unkräuter zu

schützende Gut und/oder die Unkräuter mit einer wirksamen Menge eines Mittels gemäss einem der Ansprüche 7, 8, 10 und 11 bzw. einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 19, 20, 22, 23 und 26 behandelt.

31. Verwendung eines Mittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, 9 und 12 bzw. einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 13 bis 18, 21, 24 und 25 zur Bekämpfung von Unkräutern.

32. Verwendung eines Mittels gemäss einem der Ansprüche 7, 8, 10 und 11 bzw. einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 19, 20, 22, 23 und 26 zur Bekämpfung von Unkräutern.

19

Patentansprüche für den Vertragsstaat : AT

1. Unkrautbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel

30

35

worin der

Pyridinring A gegebenenfalls substituiert sein kann, und

R¹ gegebenenfalls mit Fluor und/oder Chlor mono- oder mehrfach substituiertes C₁-₄-Alkyl,

R² C₁₋₁₀-Alkyl oder C₃₋₆-Cycloalkyl, oder

 R^1 und R^2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie geknüpft sind, einen gegebenenfalls mit einem oder zwei C_{1-4} -Alkylresten substituierten C_{3-6} -Cycloalkanring,

R³ Wasserstoff; unsubstituiertes verzweigtes Alkyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen; C_{1-12} -Alkyl, substituiert mit einem oder mehreren Halogenatomen, einer oder mehreren Hydroxylgruppen, einer Cyanogruppe, einer C 3.6-Cycloalkylgruppe, einer C_{1-4} -Alkoxygruppe, einer Pyridylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten Phenoxygruppe, einer α - oder β -Naphthyloxygruppe oder einer der Gruppen (c)-(j)

-CO-R6 (c)

worin

R⁶ Wasserstoff, Hydroxy, C₁₋₄-Alkyl, C ₁₋₄-Alkoxy oder Phenyl bedeutet,

-SO_n,R⁷ (d)

worin

R⁷ Hydroxy, Methyl, Phenyl oder p-Tolyl und n' 0, 1 oder 2 bedeuten,

wobei, falls R7 Hydroxy bedeutet, n' 2 bedeutet,

25 -OSO,R7 (e)

worin R7 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

einer gegebenenfalls veresterten Phosphit-, Phosphat- oder (f)

Phosphonatgruppe

-NHCONHR® (g)

worin R9 Wasserstoff, C1-4-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

-NHCOOR10 (h)

40 worin R10 C1-4-Alkyl bedeutet,

-OCONHR⁹ (i)

worin R9 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

-OCO(CH_t)_n·COR¹¹ (j)

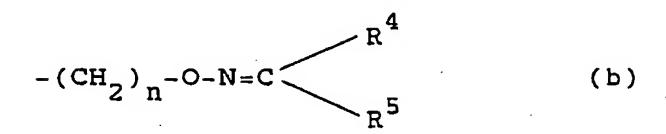
worin

811 Hydroxy, C1-4-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy bedeutet und

n' die oben angegebene Bedeutung besitzt,

C₃₋₁₀-Alkinyl; C₃₋₆-Cycloalkyl; oder eine Gruppe (a) oder (b)

$$-N=C \xrightarrow{\mathbb{R}^4}$$



25

30

45

R4 und R5 unabhängig voneinander C1:4-Alkyl,

n 1 oder 2 und

Y und Z unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

mit Ausnahme von 1,9b-Dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-thioxo - 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-5(3H)-on

sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

- 2. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, worin R¹ der Formel I unsubstituiertes C₁₄-Alkyl bedeutet.
- 3. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 2, worin R¹ Methyl bedeutet.
- 4. Unkrautbekämpfungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R² der Formel I C₁₋₁₀-Alkyl bedeutet.
- 5. Unkrautbekampfungsmittel nach Anspruch 4, worin R2 Isopropyl bedeutet.
- 6. Unkrautbekämpfungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin R^3 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, wie dies in Anspruch 1 näher definiert ist; C_{3-10} -Alkinyl; oder C_{3-6} -Cycloalkyl bedeutet.
- 7. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 6, worin R³ als substituiertes Alkyl mit einer oder mehreren Hydroxyl-gruppen, einer C₃.6-Cycloalkylgruppe, einer C 1-4-Alkoxygruppe oder einer gegebenenfalls substituierten Phenoxygruppe substituiertes C₁-12-Alkyl bedeutet.
- 8. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 6, worin R³ Isopropyl, Isobutyl, 2-Methoxyäthyl oder 2-Aethoxyäthyl bedeutet.
- 9. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel I 1,9b-Dihydro-9b-isopropoxy-3-isopropyl-3-methyl 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion enthält.
- 10. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel I 1,9b-Dihydro-9b-isobutoxy-3-isopropyl-3-methyl 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion enthält.
- 11. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel 1 1,9b-Dihydro-3-isopropyl-9b-(2-methoxyāthoxy)-3-methyl-2-

- H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion enthält.
 - 12. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel I 9b-(2-Aethoxyäthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl -2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion enthält.
 - 13. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer aus der Gruppe
 - 1.9b-Dlhydro-3-isopropyl-9b-isopropylthio-3-methyl-2H-imid-azo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
 - 9b-Cyclopentyloxy-3-cyclopropyl-1,9b-dihydro-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 9b-Cyclopentyloxy-1,9b-dihydro-3,3-dimethyl-2H-imidazo[1'-,2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
 - 9b-Aethoxyathoxy-1,9b-dihydro-3,6-dimethyl-3-isopropyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion.
- 11b-Cyclopentyloxy-1,11b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]chinolin-2,5(3H)-dion,
 - 7-Aethoxy-9b-cyclopentyloxy-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-m-ethyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
 - 9b-(2-Aethoxyathoxy)-8-chlor-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-m-ethyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 7-Aethyl-9b-cyclopentyloxy-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
 - 1,9b-Dihydro-3,6-dimethyl-3-isopropyl-9b-(2-methoxyāthoxy-)-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 1,9 b-Dihydro-3,6-dimethyl-3-isopropyl-9b-(2-phenoxyāthyl)-2H-i-midazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,
- 9'b-(2-Aethoxyäthoxy)-1',9'b-dihydro-spirocyclopentan-1,3'(-5'H)imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2',5'(3'H)-dion,
 - 9'b-(2-Aethoxyāthoxy)-1',9'b-dihydro-spirocyclopropan-1,3'(-5'H)imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2',5'(3'H)-dion,
- 9b-(2-Aethoxyāthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2-t-hioxo-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-5(3H)-on,
 - 9b-(2-Aethoxyäthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-7-t-

10

20

*2*5

30

35

40

45

rifluormethyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(-3H)-dion,

7-Aethoxy-9b-(2-äthoxyäthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-8-nitro-2H-imidazo[1',2':1,2]pymolo[3,4-b]pyridin-2,5-(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-(2-methylbutoxy)-2H--imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

9b-(sek.Butylthio)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-propargyloxy-2H-imid-azo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

9b-Cyclohexyloxy-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-9b-(2-hydroxyäthoxy)-3-isopropyl-3-methyl-2-H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-9b-(2-methoxycarbonylaminoāthox-y)-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3-H)-dion,

9b-Cyclopropylmethoxy-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl--2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

9b-(2-Cyanoäthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-i-midazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-(2-methylsulfonylatho-xy)-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-(2-methylthioāthoxy)--2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

9b-Cyclopentyloxy-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-im-idazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

1,9b-Dihydro-3-isopropyl-3-methyl-9b-neopentyl-2H-imidaz-o[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion und

1,9b-Dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[-1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion ausgewählten Verbindung sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

14. Unkrautbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer aus der Gruppe

9b-(2-Aethoxyäthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-7-(methoxymethyl)-3-methyl-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]-pyridin-2,5(3H)-dion,

7-Aethoxy-9b-(2-athoxyathoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3--methyl-8-methylthio-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyrid-in-2,5(3H)-dion,

7-Aethoxy-9b-(2-äthoxyāthoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3--methyl-8-phenylthio-2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyrid-in-2,5(3H)-dion,

7-Aethoxy-9b-(2-āthoxyāthoxy)-8-(2-chlor-4-trifluormethyl-p-henoxy)-1,9b-dihydro-3-isopropyl-3-methyl-2H-imidazo[1',2'-:1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

9'b-(2-Aethoxyäthoxy)-1',9'b-dihydro-spiro(2,2-dimethylcyclopropan)-1,3'(5'H)-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2'-,5'(3'H)-dion,

7-Aethyl-1,9b-dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2H--imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion,

7-Aethoxy-1,9b-dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion und

1',9'b-Dihydro-9'b-hydroxy-spirocyclopentan-1,3'-[2H]-imid-azo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-2,5(3H)-dion ausgewählten Verbindung sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

15. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel

Ţ

worin der

Pyridinring A gegebenenfalls substituiert sein kann, und R¹ gegebenenfalls mit Fluor und/oder Chlor mono- oder mehrfach substituiertes C₁-4-Alkyl,

R² C₁₋₁₀-Alkyl oder C₃₋₆-Cycloalkyl, oder

R¹ und R² zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie

geknüpft sind, einen gegebenenfalls mit einem oder zwei C₁₋₄-Alkylresten substituierten C₃₋₆-Cycloalkanring,

R³ Wasserstoff; unsubstituiertes verzweigtes Alkyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen; C₁₋₁₂-Alkyl, substituiert mit einem oder mehreren Halogenatomen, einer oder mehreren Hydro-xylgruppen, einer Cyanogruppe, einer C₃₋₈-Cycloalkylgruppe, einer C₁₋₄-Alkoxygruppe, einer Pyridylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten Phenoxy-

22

gruppe, einer α - oder β -Naphthyloxygruppe oder einer der Gruppen (c)-(j)

-CO-R6 (c)

worin

R6 Wasserstoff, Hydroxy, C 1-4-Alkyl, C1-4-Alkoxy oder Phenyl bedeutet,

-SO_n, R7 (d)

worin

R7 Hydroxy, Methyl, Phenyl oder p-Tolyl und

n' 0, 1 oder 2 bedeuten,

wobei, falls R7 Hydroxy bedeutet, n' 2 bedeutet,

-OSO,R7 (e)

worin R7 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

einer gegebenenfalls veresterten Phosphit-, Phosphat- oder (f)

Phosphonatgruppe

-NHCONHR9 (g)

5 worin R⁹ Wasserstoff, C 1-4-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

-NHCOOR10 (h)

worin R10 C1-4-Alkyl bedeutet,

-OCONHR^g (i)

worin R9 die oben angegebene Bedeutung besitzt,

15 -OCO(CH₂)_n·COR¹¹ (j)

worin

R11 Hydroxy, C1-4-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy bedeu-

20 tet und

n' die oben angegebene Bedeutung besitzt,

C₃₋₁₀-Alkinyl; C₃₋₆-Cycloalkyl; oder eine Gruppe (a) oder (b)

$$-N=C < R^{4}$$
(a)

25

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl,

n 1 oder 2 und

Y und Z unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,

mit Ausnahme von 1,9b-Dihydro-9b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-2-thioxo - 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]pyridin-5(3H)-on sowie von 1,11b-Dihydro-11b-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl - 2H-imidazo[1',2':1,2]pyrrolo[3,4-b]chinolin-2,5(3H)-dion, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel

50

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

worin der Ring A, R1, R2 und Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

65 R³ZH III

worin R³ und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

umsetzt.

- 16. Verfahren zur Herstellung eines Unkrautbekämpfungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine der in Anspruch 1 genannten Verbindungen mit Formulierungshilfsstoffen vermischt.
- 17. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, dass man das gegen Unkräuter zu schützende Gut und/oder die Unkräuter mit einer wirksamen Menge mindestens einer in einem der Ansprüche 1 bis 6, 9, 12 und 13 beschriebenen Verbindung bzw. eines Mittels gemäss einem dieser Ansprüche behandelt.
- 18. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, dass man das gegen Unkräuter zu

schützende Gut und/oder die Unkräuter mit einer wirksamen Menge mindestens einer in einem der Ansprüche 7, 8, 10, 11 und 14 beschriebenen Verbindung bzw. eines Mittels gemäss einem dieser Ansprüche behandelt.

- 19. Verwendung einer in einem der Ansprüche 1 bis 6, 9, 12 (und 13 beschriebenen Verbindung bzw. eines Mittels gemäss einem dieser Ansprüche zur Bekämpfung von Unkräutern.
- 20. Verwendung einer in einem der Ansprüche 7, 8, 10, 11 und 14 beschriebenen Verbindung bzw. eines Mittels gemäss einem dieser Ansprüche zur Bekämpfung von Unkräutern.

20

10

15

25

30

35

40

45

50

55

60